

탄산칼슘 침전반응에서 결정형 간의 상전이 속도와 입도분포의 변화

이세일 · 이철수[†]

고려대학교 화학공학과
(1994년 2월 17일 접수, 1994년 6월 11일 채택)

Phase Transformation Rate and Particle Size Distribution Change in the Calcium Carbonate Precipitation Process

See-Il Lee and Chul Soo Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Korea University Seoul 136-701, Korea
(Received 17 February 1994; accepted 11 June 1994)

요 약

탄산칼슘의 침전에서 vaterite가 calcite로 상전이되는 과정의 각 상의 질량분율과 입도분포의 시간에 따르는 변화를 실험적으로 연구하고 속도식과 속도상수를 제시하였다. 그리고 이 속도정보를 이용해서 상전이 과정의 입도분포의 변화를 계산할 수 있는 방법을 제시하였다. 이 방법에 따라 계산한 결과는 상전이가 일어남에도 불구하고 전체 입도분포가 거의 변화하지 않는 실험적 결과를 잘 설명하였다.

Abstract—Changes of phase mass fraction and particle size distribution were experimentally studied for the transformation from vaterite to calcite in the calcium carbonate precipitation. The transformation rate equation and constant were determined. A method was also proposed for calculation of the particle size distribution during the phase change. The calculated particle size distribution agrees with the experimental data which are nearly time invariant.

1. 서 론

용액 상에서 침전반응이 일어나는 경우에 여러 결정형이 생성되고 이 중의 어떤 결정형은 더 안정한 다른 결정형으로 상전이되는 경우가 있다. 이러한 상전이 현상은 단일 결정만이 생성되는 경우에 열역학적으로 불안정한 작은 입자들이 녹아서 재결정화되는 현상 및 뭉침과 깨어짐 현상과 함께 결정화의 숙성과정에서 일어나는 중요한 현상으로 생각된다. 탄산칼슘은 조건에 따라 준안정한 vaterite, aragonite 그리고 안정한 calcite로 침전될 수 있으며 준안정한 상은 안정한 상으로 전이된다[1, 2]. 이러한 상전이는 준안정한 상이 녹아서 안정한 상으로 재결정화되는 과정으로 설명되고 있으며,

여러 이온들[3, 4]과 온도 및 pH[4]가 이러한 과정에 미치는 영향이 연구된 바 있다. 탄산칼슘 침전 과정의 입도분포를 해석한 예는 있지만[5] 상전이 과정에서 결정의 입도분포가 어떻게 변화하는지 해석된 예는 없다.

이 연구에서는 숙성 중에 상전이가 일어나는 결정화계를 대상으로 결정입도분포와 각 상의 분율이 시간에 따라 변화하는 현상의 해석 방법을 발전시키고 이를 실험적으로 검토하고자 한다.

2. 이 론

두 공존하는 상들이 있는 계에서 용해도의 차에 따라

더 잘 녹는 상(vaterite)은 계속 용해되고 덜 잘 녹는 상(calcite)은 계속 성장하면서 상전이가 일어난다고 생각한다. 이러한 과정에서 덜 잘 녹는 상의 과포화도는 두 상의 용해도 차로 표시할 수 있다. 실제로 calcite의 성장에 대해 Ogino 등[1]이 속도식과 속도상수를 연구한 바 있다. 이들의 방법을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dW_c}{dt} = k_g s_c f_x \quad (1)$$

여기에서 W_c 와 s_c 는 단위 슬러리 부피 당의 calcite의 질량과 표면적, k_g 는 속도 상수, 그리고 f_x 는 과포화도 함수이다. 속도상수를 얻기 위해 다음 관계를 가정하고

$$s_c = s_{c0} (W_c/W_{c0})^{2/3} \quad (2)$$

이 식을 (1)식에 대입하여 다음 식을 얻은 후에

$$\left(\frac{W_c}{W_r}\right)^{1/3} = \frac{k_g f_x s_{c0}}{3W_{c0}} \left(\frac{W_{c0}}{W_r}\right)^{1/3} (t - t_0) + \left(\frac{W_{c0}}{W_r}\right)^{1/3} \quad (3)$$

이 식의 기울기를 실험 데이터에서 얻고 이로부터 k_g 를 결정한다.

한편 질량변화속도는 다음과 같이 결정의 성장속도가 결정 크기에 무관하다고 생각할 때의 결정의 크기변화 속도 즉 결정의 성장속도 G 와 관련지을 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{dW_c}{dt} &= \rho_c k_{v,c} \frac{d}{dt} \int_0^\infty L_c^3 n_c(L_c, t) dL_c \\ &= \rho_c k_{v,c} \int_0^\infty \left[3L_c^2 n_c(L_c, t) \frac{dL_c}{dt} + L_c^3 \frac{dn_c}{dt} \right] dL_c \\ &= 3\rho_c k_{v,c} M_c^{(2)} G \end{aligned} \quad (4)$$

여기에서

$$G = \frac{dL_c}{dt} \quad (5)$$

이고 G 는 입자 크기에 의존하지 않는다고 가정하였다. 그리고 L_c 는 calcite 결정의 크기, $n_c(L_c, t)$ 는 calcite의 입도분포함수(population density function), ρ_c 는 calcite의 밀도, $k_{v,c}$ 는 첫째 줄의 적분으로 표시된 삼차모멘트를 부피로 환산하는 환산인자이고 calcite의 이차모멘트 $M_c^{(2)}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$M_c^{(2)}(t) = \int_0^\infty L_c^2 n_c(L_c, t) dL_c \quad (6)$$

dn_c/dt 는 문침과 깨어짐이 없는 회분식 반응기에서 개체군 수지식을 이용하면 특성곡선을 따라서는 0이 되며 이 때에 다음 식이 성립한다[6].

$$n_c(L_c, t) = n_c(L_{c0}, t_0) \quad (7)$$

여기에서

$$L_c = L_{c0} + \int_{t_0}^t G dt \quad (8)$$

이제 단위 표면적 당의 site 수가 일정하다고 하면 s 는 $M_c^{(2)}$ 에 비례하고 s 를 표면적이라 하면 다음 식이 성립하고

$$s = k_{s,c} M_c^{(2)} \quad (9)$$

여기에서 $k_{s,c}$ 는 이차모멘트를 표면적으로 환산하는 환산인자이다. 이 식을 이용하고 (1)식과 (2)식을 결합하여 다음과 같이 성장속도 G 를 쓸 수 있다.

$$G = k_g f_x \quad (10)$$

$$k_g = \frac{k_g k_{s,c}}{3\rho_c k_{v,c}} \quad (11)$$

f_x 는 과포화도의 일차[7] 또는 이차[8] 함수로 알려져 있으며 이차로 가정하는 경우에 위의 가정에 따라 다음 식으로 f_x 를 표시할 수 있으며,

$$f_x = (K_{sp,v}^{1/2} - K_{sp,c}^{1/2})^2 \quad (12)$$

여기에서 $K_{sp,v}$ 와 $K_{sp,c}$ 는 각각 vaterite와 calcite의 용해도적이다. 그러므로 (1)식에서 s 를 표면적이라 할 때에 k_g 와 s 를 알면 (11)식에 의해 k_g 또는 G 를 얻을 수 있다.

Vaterite에 대해서도 (7)식과 같은 식을 쓸 수 있다.

$$n_v(L_v, t) = n_v(L_{v0}, t_0) \quad (13)$$

Vaterite 고체가 용액과 용해평형에 있다고 가정하면 (4)식으로 주어진 calcite 질량의 증가속도는 용해에 의한 vaterite 질량의 감소속도와 같게 된다. 더욱이 vaterite의 용해속도가 결정 크기에 의존하지 않는다고 가정한다. 그러면 (4)식과 비슷한 방법으로 다음 식을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{dW_v}{dt} &= -\frac{dW_c}{dt} = \rho_v k_{v,v} \frac{d}{dt} \int_0^\infty L_v^3 n_v(L_v, t) dL_v \\ &= 3\rho_v k_{v,v} M_v^{(2)}(t) G \end{aligned} \quad (14)$$

여기에서 $M_v^{(2)}$ 는 vaterite의 이차모멘트이고 다음과 같이 정의되며

$$M_v^{(2)}(t) = \int_0^\infty L_v^2 n_v(L_v, t) dL_v \quad (15)$$

이 식으로부터 vaterite 결정의 크기를 결정할 수 있는

다음 식을 얻는다.

$$\begin{aligned} L_r &= L_{v0} - \int_{t_0}^t \frac{1}{3\rho_{cv}k_{gv}M_v^{(2)}} \frac{dW_c}{dt} dt \\ &= L_{v0} - \alpha G \int_{t_0}^t \frac{M_c^{(2)}}{M_v^{(2)}} dt \quad (L_v \geq 0) \end{aligned} \quad (16)$$

여기에서 α 는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = (\rho_{cc}k_{gc})/(\rho_{cv}k_{gv}) \quad (17)$$

이상에서 제시된 방법에 따라 $n_c(L_c, t_0)$ 와 $n_v(L_v, t_0)$ 를 알면 임의의 시간 t 에서의 입도분포함수 $n_c(L_c, t)$ 와 $n_v(L_v, t)$ 를 계산할 수 있다. 실제 계산에서 L_v 를 얻기 위해서는 (16)식을 시간에 대해 수치적분할 필요가 있다. 이 때에 피적분 함수는 (6)식과 (15)식을 결합크기에 대해 수치적분하여 얻는다. 이렇게 얻어진 분포함수는 초기값과는 다른 L_v 또는 L_c 값에서 주어지므로 내삽법에 의해 초기 크기 값에서의 분포함수를 얻을 수 있다.

3. 실험

숙성과정을 바로 이해하기 위해서는 calcite와 vaterite에 대한 입도분포 함수가 시간에 따라 어떻게 변화하는지 측정할 필요가 있다. 탄산칼슘의 혼합결정계에서 결정을 각각의 순수한 상으로 분리하는 방법은 알려져 있지 않으므로 이러한 데이터를 얻는 실험은 수행할 수 없었다. 이 실험에서는 각 상의 질량분율과 혼합결정의 입도분포가 시간에 따라 어떻게 변화하는지 측정하고자 하였다.

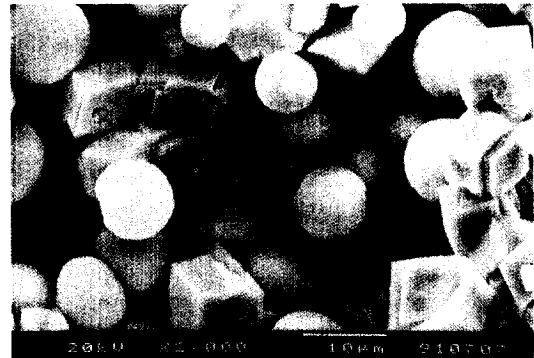
농도가 0.01, 0.07, 0.1 M인 CaCl_2 용액을 준비하고 이 용액 200 ml를 500 ml 삼각플라스크에 넣은 후 25°C 를 유지하였다. 여기에 같은 농도와 같은 온도의 Na_2CO_3 용액을 200 ml 넣은 후에 25°C 의 항온을 유지할 수 있는 진탕기에 넣어 교반하였다. 시료 플라스크를 여러 개 준비하여 Na_2CO_3 를 넣은 후 5, 10, 20, 100분 후에 생성된 현탁액 전량을 분석하였다. 침전물을 기공크기가 $0.45 \mu\text{m}$ 인 막여과지로 여과한 다음 모액의 pH를 참고 자료로 측정하였고 여과된 침전물은 60°C 항온에서 질량 변화가 없을 때까지 건조하여 입도분석과 SEM의 시료로 사용하였다. 입도분석에는 Shesin사의 Model SKA-5200 Micron Photo Sizer를 이용하였고 SEM 사진은 JEOL사의 JSM-5200을 이용하였다. 시료를 채취하여 분석하는 방법은 여러 연구들[9-11]에서 쓰여 온 방법이지만 시료 채취와 건조 과정에서 뭉침이 일어날 가능성에 대한 취약점이 있다.

4. 결과 및 검토

먼저 검토하고자 하는 과정이 숙성과정인지 확인하기 위하여 총 결정의 질량변화를 확인하였으며 실험 시작 후 약 10분이 경과하면 실험오차 이내에서 침전물 질량의 변화를 감지할 수 없음을 확인하였다. 다음에 vaterite와 calcite의 질량분율을 시간에 따라 결정하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Scanning electron micrographs of calcium carbonate particles(a, 10 min; b, 20 min; c, 100 min).

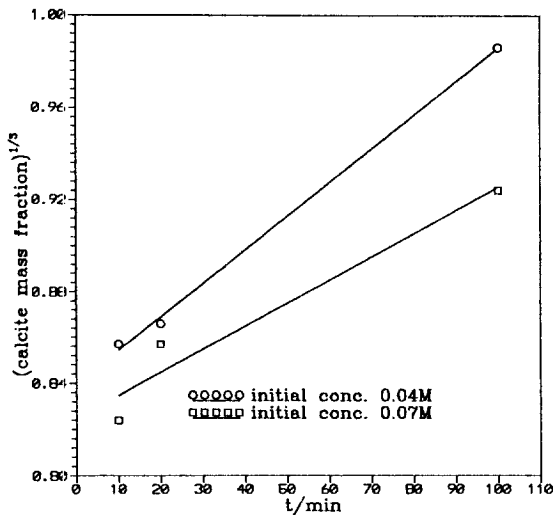


Fig. 2. Calcite mass fraction as a function of time.

이러한 분석에 XRD를 이용한 예가 보고되어 있지만[1] 순수한 결정을 얻기가 어려웠으므로 SEM 사진에 근거하여 분석하였다. 즉 형상에 따라[5] SEM 사진에서 구형으로 나타난 vaterite의 총 단면적과 육면체 형태로 나타난 calcite의 총 단면적을 결정하고 이 단면적의 비가 입자의 단면에 대해 일정하다고 생각하여, 이 비의 3/2승을 질량의 비로 보고 이로부터 질량분율을 계산하였다. 이러한 계산 방법은 정확한 방법은 될 수 없지만 이렇게 구해진 질량분율이 시간에 따라 부드럽게 변화하였고 또한 계산된 성장속도 상수가 초기 농도에 크게 의존하지 않았으므로 계산값의 신뢰성이 크다고 판단하였다. 초기 CaCO_3 농도가 0.07 M인 경우에 대한 SEM 사진을 Fig. 1에 예시하였다.

속도상수 k_g 은 (3)식에 의해 계산하였으며 데이터를 맞춘 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 실제 계산에서는 초기에 순수한 calcite에서 시작하지 않았으므로 단위 calcite 질량 당의 표면적 s_{01}/W_{01} 을 알 수 없고 따라서 이 값은 전체 고체 단위 질량 당의 표면적으로 대체하였다. 이 값은 시간에 따라 거의 변화하지 않는다. 그리고 t_0 를 0으로 선택해서 (3)식을 데이터에 맞추었다. 이 때에 총 표면적은 10분 후의 총 입도분포함수로부터 $M^{(2)}$ 를 계산하고 이용하여 s_0 를 구하였다. 이렇게 구한 k_g 값과 (11)식 및 (12)식을 쓰면 (10)식에 의해 G 를 계산할 수 있다. 계산에 필요한 상수들을 Table 1에 정리하였고 이렇게 구해진 값들을 Table 2에 정리하였다. k_i 값과 k_s 값은 이 입자들에 대해 결정된 것은 아니고 일반적으로 통용될 수 있는 값[12]을 이용하였으며 K_{sp} 값은 Ogino 등의 문헌[1]에 주어진 값을 사용하였다.

Table 1. Summary of physical constants

Property	Calcite	Vaterite
k_c	0.6	0.6
k_s	3.0	3.0
$\rho_c/(\text{g cm}^{-3})$	2.71	2.93
$-\log(K_{sp})$	8.48	7.91

Table 2. Rate constants

Initial concentration/M	$(s_0/W_0)/(\text{m}^2/\text{g})$	$k_g/(10^7/\text{g}/\text{m}^2\text{M}^2\text{min})$
0.0125*	2.1	0.16
0.04	0.163	1.12
0.07	0.182	0.70

*due to Ogino et al.[1]

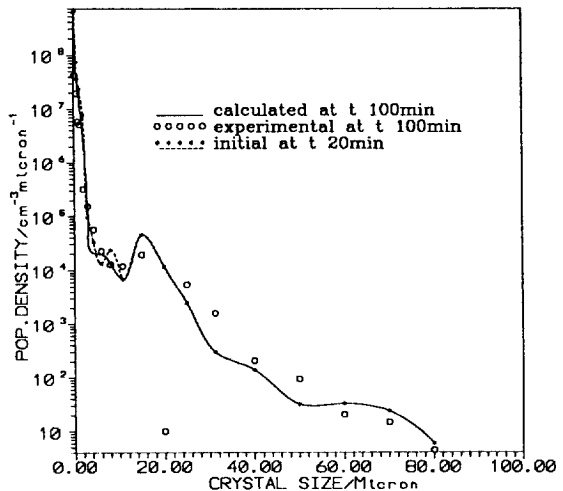


Fig. 3. Comparison of calculated and experimental crystal size distribution for initial concentration of 0.04 M.

이 표에는 Ogino 등[1]의 값을 함께 표시하였으며 이 값과 이번 실험에서 얻은 k_g 값이 몇 배 큰 것을 알 수 있다. 그러나 $k_g s_0$ 값은 비교적 접근한다. k_g 값은 교반속도, 용기의 기하학적 특성 등 여러 요인에 영향을 받으므로 다른 실험에서 얻은 값들이 일치하기를 기대하는 것은 어렵지만 이 차이는 부분적으로는 Ogino 등이 BET 표면적을 쓴 것에 반해 이 연구에서는 입도분포에서부터 계산한 때문인 것으로 생각된다. 또한 정량적으로 검토하기는 어렵지만 침전물이 존재하는 조건에서 NaCl이 활동도 계수에 미치는 영향도 클 것으로 생각된다. Fig. 1에서 대부분의 입자들이 10 μm 이하인 것에 반해 Fig. 3과 4의 입도분석 결과는 이보다 큰 입

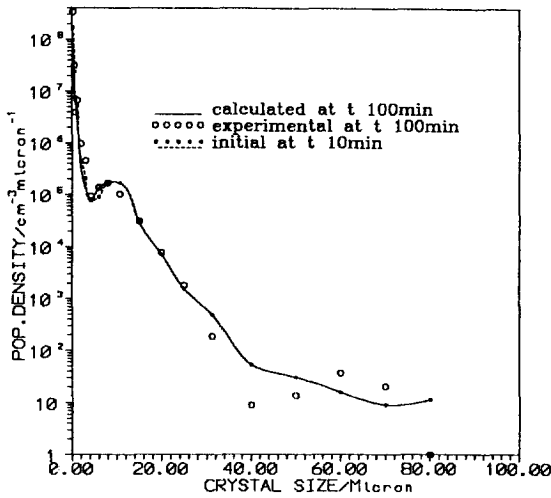


Fig. 4. Comparison of calculated and experimental crystal size distribution for initial concentration of 0.07 M.

자들이 상당량 존재하는 것을 보이고 있다. 입도분포로부터 평균입자크기를 계산하면 $15\mu\text{m}$ 정도의 값을 얻는다. 이것은 큰 입자들이 뭉침에 의해 생성되었다는 것을 의미하고 있으며 이렇게 뭉쳐진 입자들의 표면적은 단순한 입자들의 표면적보다 상당히 클 것으로 예상된다. 그러나 입자의 평균크기는 시간에 따라 별다른 변화를 보이지 않았으므로 상전이 과정에서 이러한 뭉침 현상이 일어난 것은 아닌 것으로 생각된다.

Fig. 3과 4에 침전 시작 후 10분 또는 20분 후의 입도분포를 기준으로 하여 100분 후의 계산된 입도분포를 실험치와 비교하였다. 10분이 지난 후에 결정의 총 질량이 일정하게 되었으므로 10분 이상이 경과한 후의 이때를 기준으로 하였다. 이 계산에는 위에서 언급한 바와 같이 기준 시간에서의 입도분포를 가정하고 식 (7)과 (13)을 이용하였다. 이 실선으로 표시된 계산 결과는 실험치와 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 이 그림들은 100분이 경과한 후의 결과가 초기값과 거의 같은 것을 보여 주고 있다. 따라서 이 계산 결과는 vaterite가 녹고 calcite가 성장함에도 불구하고 전체적인 입도분포가 거의 변화하지 않는 이유를 설명한다고 볼 수 있다.

5. 결 론

탄산칼슘의 침전과정에서 vaterite가 calcite로 상전이되는 과정의 속도식과 속도상수를 제시하였다. 그리고 이 속도정보를 이용해서 상전이 과정의 입도분포의 변

화를 계산할 수 있는 방법을 제시하였다. 이 방법에 따라 계산한 결과는 상전이가 일어남에도 불구하고 전체 입도분포가 거의 변화하지 않는 실험적 결과를 잘 설명하였다.

사용기호

- f_s : a function of supersaturation as defined by eq. (12)
- G : growth rate of calcite
- K_{sp} : solubility product
- k_g : growth rate constant
- k_{gr} : phase transition rate constant
- k_s : conversion factor from the 2nd moment to surface area
- k_v : conversion factor from the 3rd moment to volume
- L : size of crystal
- M : molality, concentrate
- $M^{(2)}$: the second moment
- n : particle size distribution function
- s : surface area
- W : mass of crystal
- W_T : total mass of crystal
- α : a constant defined by eq. (17)
- ρ_c : density of crystal

하첨자

- c : calcite
- c_0 : initial condition for calcite
- v : vaterite
- v_0 : initial condition for vaterite

참고문헌

1. Ogino, T., Suzuki, T. and Swada, K.: *J. Crystal Growth*, **100**, 159(1990).
2. Nielsen, A. E., Kralj, D. and Brecevic, L.: *J. Crystal Growth*, **106**, 393(1990).
3. Reddy, M. M.: *J. Crystal Growth*, **41**, 287(1977).
4. Meyer, H. J.: *J. Crystal Growth*, **66**, 639(1984).
5. Söhnel, O. and Mullin, J. W.: *J. Crystal Growth*, **60**, 239(1982).
6. Han, H.-K., Lee, S.-I. and Lee, C. S.: *Hwahak Konghak*, **28**, 58(1990).
7. Plummer, L. N., Wigley, T. M. L. and Parkhurst, D. L.: *Am. J. Sci.*, **278**, 179(1978).
8. Nancollas, G. H. and Reddy, M. M.: *J. Colloid &*

- Interface Sci.*, **37**, 824(1971).
9. Kotaki, Y. and Tsuge, H.: *J. Crystal Growth*, **99**, 1092(1990).
 10. Kotaki, Y. and Tsuge, H.: *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 435(1990).
 11. Tsutsumi, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2328(1991).
 12. Randolph, A. D. and Larson, M. A.: "Theory of Particulate Processes 2nd ed.", Academic Press, New York(1988).